

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-20690

(43)公開日 平成6年(1994)1月28日

(51)IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58				
C 0 1 B 31/02	1 0 1	A		
H 0 1 M 4/02		B		
10/40		Z		

審査請求 未請求 請求項の数7(全 3 頁)

(21)出願番号 特願平4-180078

(22)出願日 平成4年(1992)7月7日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 鈴木 達彦

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 塚本 遵

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 電極材料およびそれを用いた二次電池

(57)【要約】

【構成】(1) 非晶化した表層を有する炭素質材料からなる電極材料。

(2) 非晶化した表層を有する炭素質材料からなる負極を有することを特徴とする二次電池。

【効果】本発明により、充放電容量が増大した二次電池およびそれに適する電極材料を提供することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】非晶化した表層を有する炭素質材料からなる電極材料。

【請求項2】表面酸化法により表面処理した炭素質材料からなる電極材料。

【請求項3】表面酸化法が、薬液酸化、電解酸化および気相酸化から選ばれた処理法であることを特徴とする請求項2記載の電極材料。

【請求項4】非晶化した表層を有する炭素質材料からなる負極を有することを特徴とする二次電池。

【請求項5】表面酸化法により表面処理した炭素質材料からなる負極を有することを特徴とする二次電池。

【請求項6】表面酸化法が、薬液酸化、電解酸化および気相酸化から選ばれた処理法であることを特徴とする二次電池。

【請求項7】リチウム塩を電解質として非水溶媒に溶解した非水電解液を用いることを特徴とする請求項3、4、5または6記載の二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭素質材料を用いた電極および炭素質材料を負極に用いた二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ビデオカメラやノート型パソコン等のポータブル機器の普及に伴い、小型高容量の二次電池に対する需要が高まっている。現在使用されている二次電池のほとんどはアルカリ電解液を用いたニッケル-カドミウム電池であるが、電池電圧が約1.2Vと低く、エネルギー密度の向上は困難である。そのため、負極にリチウム金属を使用するリチウム二次電池が検討された。

【0003】しかし、リチウム金属を負極に使用する二次電池では、充放電の繰り返しによってリチウムが樹枝状に成長し、短絡を起こしたり寿命が短くなるなどの不都合が生じやすかった。そこで、例えば、特開昭62-90863号公報に示されているように、コークス等の炭素質材料を負極とし、アルカリ金属イオンをドーピング、脱ドーピングすることにより使用する二次電池が提案された。これによって、上述したような充放電の繰り返しにおける負極の劣化問題を回避できることが分かった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のとおりこのような炭素質材料を使用することで二次電池のサイクル特性は向上したが、使用する炭素質材料の容量が十分大きくないために電池の容量としては満足すべきものが得られていない。

【0005】本発明はかかる問題点を鑑み、高容量を有する炭素質材料からなる電極材料および二次電池を提供

することを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために下記の構成を有する。

【0007】「(1) 非晶化した表層を有する炭素質材料からなる電極材料。

【0008】(2) 非晶化した表層を有する炭素質材料からなる負極を有することを特徴とする二次電池。」

炭素質材料は、一般に有機物を焼成して得られるが、このような場合、内部に比べて表面の方が結晶化が進み、表層は内部に比べて黒鉛化度が高くなっている。我々は、炭素質材料の陽イオンのドーブ、脱ドーブについて検討した結果、表面の構造が性能に大きく影響し、表層の黒鉛化度の低下した材料、即ち、内部に比べて表層の黒鉛化度が小さい炭素質材料を用いることにより、陽イオンのドーブ、脱ドーブ性能が大きく向上することを見出した。

【0009】本発明において、「非晶化した表層を有する」とは、内部の黒鉛化度に比べて低い黒鉛化度の表層を有することを意味し、例えば、断面のラマンスペクトルを測定し、非晶質体であるグラッシーカーボンの1600cm<sup>-1</sup>の強度と比較した場合、内部に比べ表層のラマンスペクトルの方がよりグラッシーカーボンの強度に高い値を示すものである。

【0010】炭素質材料としては、アルカリ金属等のイオンをドーブ、脱ドーブできるものであって、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成したもの）、炭素繊維、活性炭等を特に限定することなく用いることができる。

【0011】本発明においては、これらの炭素質材料に、非晶化度を上げる処理を行うことにより、非晶化した表層を有する炭素質材料とすることができる。この処理法としては、薬液酸化法、電解酸化法、気相酸化法などの表面酸化法が好ましく用いられる。薬液酸化法としては、硝酸、硫酸などの酸化性溶液や、カセイソーダ等のアルカリ性溶液に、炭素質材料を一定時間浸漬する方法などが用いられる。電解酸化法としては、酸性溶液、アルカリ性溶液等の溶液中で炭素質材料を正極とし、黒鉛板等を対極として通電することにより電解酸化する方法などが用いられる。また、気相酸化法としては、空気や酸素中で数百度に加熱する方法などが用いられる他、イオン注入やプラズマ照射などを用いることもできる。これらの処理により、表面が酸化されると同時に表面の非晶化が起こる。これらの方法は、単独でなく複数の処理を併用することも可能である。

【0012】このように非晶化した表層を有する炭素質材料により、容量が増大する理由は、現在のところ明らかではないが、陽イオンのドーブ、脱ドーブの反応は電

気化学反応であり、炭素質材料の表面状態に大きく影響を受けると考えられ、表面処理によって、例えば表面がエッチングされるなどのミクロな構造変化を起こし、非晶化がなされるものと考えられ、こうした表面構造の変化により、リチウムイオンのドーブ、脱ドーブが起こりやすくなり、容量の増大に結び付くものと考えられる。

【0013】本発明においては、かかる非晶化した表層を有する炭素質材料を負極として用いることにより、二次電池を得ることができる。

【0014】電解液としては、従来用いられているアルカリ金属塩を有機溶剤に溶解した電解液を用いることができるが、特にリチウム塩を電解質とした場合に高電圧の二次電池が得られるため、リチウム塩を電解質として非水溶媒に溶解した非水電解液を用いることが好ましい。非水溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等のエステル類や、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキソランおよびその誘導体、ジメトキシエタン、ジメトキシエタン等のエーテル類や、スルホラン、アセトニトリル等が挙げられ、これらを単独もしくは2種以上混合して使用することができる。また、電解質としては、アルカリ金属の過塩素酸塩やホウフッ化塩等が用いられ、例えば、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、リンフッ化リチウム等が使用できる。

【0015】正極としては、一般にリチウム二次電池の正極に用いられる、例えば二酸化マンガン、酸化コバルト、酸化バナジウムなどの遷移金属酸化物や、二硫化チタンなどの遷移金属カルコゲン化合物等が使用可能である。

#### 【0016】

##### 【実施例】

##### 実施例1

市販のピッチコークスを粉碎し、1Nの硫酸溶液に2時間浸した後乾燥し、バインダーとしてテフロン粉末10重量%を添加してペレット状に成型した。比較例のためにピッチコークスを粉碎しただけの粉末についても同様にペレット状に成型した。

【0017】上記炭素粉末のペレット20mgをニッケルメッシュに圧着したものを電極とし、対極、参照極にリチウム金属箔を用い、電解液としてプロピレンカーボネートに過塩素酸リチウムを1M溶解した溶液を用いて3極式セルを作成した。上記セルを1mAの定電流により0Vまで充電し、20分休止後、1mAの定電流によ

\*り1. 5Vまで放電し、放電容量を求めた。その結果、硫酸溶液に浸したものの放電容量が210mAh/gであったのに対し、未処理のものは180mAh/gであった。

#### 【0018】実施例2

実施例1において、硫酸溶液を1Nのカセイソーダ溶液に代えた以外は同様の方法により、セルを得て、放電容量を求めた。その結果、カセイソーダ溶液で処理したものの放電容量は215mAh/gであった。

#### 10 【0019】実施例3、比較例2

市販のPAN系炭素繊維（“トレカ” T-300、東レ（株）製）を1%の硫酸浴中で50クーロン/gに相当する電気量だけ電解酸化を行った後乾燥した。この炭素繊維20mgをニッケル線で束ねて電極とした。一方、比較例2として、全く処理を施していない、焼成温度が上記炭素繊維と同一のものを作成して同様の方法により電極とした。

【0020】この電極を用いて実施例1と同じ3極式セルを作成し、1mAの定電流により0Vまで充電し、

20 1. 5Vまで放電して放電容量を測定した。その結果、電解酸化したものの容量が240mAh/gであるのに対し、未処理のものは180mAh/gであった。

【0021】炭素繊維の表面の結晶化度をラマンスペクトルの測定により解析した。表面の非晶化度を得られた炭素繊維の1600cm<sup>-1</sup>のラマンスペクトル強度とグラッシーカーボンのそれとの比（炭素繊維の1600cm<sup>-1</sup>のラマンスペクトル強度/グラッシーカーボンの1600cm<sup>-1</sup>のラマンスペクトル強度）で表した数値

30 は、未処理のものが0.5、表面処理したものが0.7であり、表面処理により表面の結晶化度が非晶質のグラッシーカーボンに近付いていた。即ち、表層が非晶化されていた。

#### 【0022】実施例4

市販の炭素繊維（“トレカ” T-300、東レ（株）製）を1Nのカセイソーダ溶液に1時間浸した後乾燥した以外は、実施例3と同様に電極を作成し、実施例1と同一の条件で充放電試験を行った。その結果、放電容量は280mAh/gであった。

#### 【0023】

40 【発明の効果】本発明により、充放電容量が増大した二次電池およびそれに適する電極材料を提供することができる。

\*